

Conceptos básicos

1. Fuerza impulsora.

Para abordar el tema de transformaciones de fase es necesario considerar la diferencia en las energías libres de cada una de las fases a temperaturas diferentes a la de transformación. En el caso de un metal líquido, con un subenfriamiento ΔT por debajo de la temperatura de fusión T_m , se presentará una disminución en la energía libre ΔG durante la solidificación, misma que proporciona la fuerza impulsora para que se lleve a cabo la solidificación [1], esto se muestra de manera gráfica en la Figura 1.

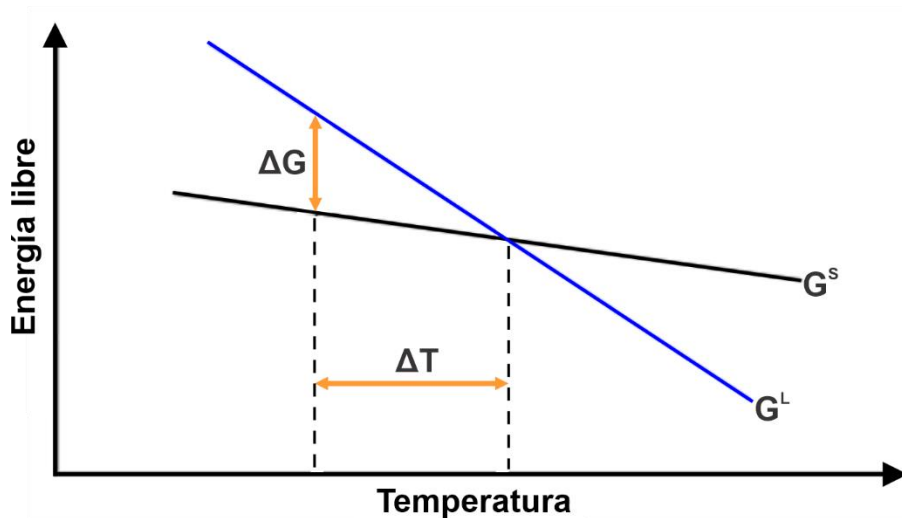


Figura 1. Diferencia entre energía libre del sólido y del líquido a temperaturas cercanas a la de fusión.

La magnitud de este cambio en energía libre se puede obtener de la siguiente manera:

Las energías libres del líquido y sólido a una temperatura T son:

$$G^L = H^L - TS^L$$

$$G^S = H^S - TS^S$$

La diferencia de energías se presenta como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde:

$$\Delta H = H^L - H^S ; \quad \Delta S = S^L - S^S$$

Teniendo en cuenta que a la temperatura T_m las energías libres del líquido y sólido son iguales, el cambio de energía a la temperatura de equilibrio es $\Delta G = 0$ [3].

Por lo que:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{L}{T_m}$$

Donde

- L es el calor latente para la solidificación.
- ΔS es conocida como la entropía de fusión, la cual se comporta como una constante con un valor $R = 8.3 \left[\frac{J}{mol K} \right]$ para la mayoría de los metales.

Para subenfriamientos pequeños, los calores específicos del sólido y líquido pueden despreciarse, resultando ΔH y ΔS independientes de la temperatura.

De acuerdo con la diferencia de energías libre y la entropía de fusión se puede obtener:

$$\Delta G = L - T \frac{L}{T_m}$$

Que para subenfriamientos pequeños se representa como:

$$\Delta G = \frac{L\Delta T}{T_m}$$

La anterior expresión se conoce como fuerza impulsora para la solidificación.

2. Soluciones binarias

En los sistemas donde solo se tiene un componente, todas las fases presentes tienen la misma composición, estas en equilibrio solamente involucran a la presión y la Temperatura como variables, mientras que en las aleaciones ocurre un cambio de composición [1]. Para comprender los cambios de fase de una aleación, es importante conocer como la energía de Gibbs de una fase depende de la composición, la temperatura y la presión.

La energía libre de Gibbs de una solución binaria de átomos A y B se puede calcular a partir de las energías libres de A y B puros. Primero se asume que A y B tienen la misma estructura cristalina en sus estados puros, por lo que pueden ser mezcladas en

cualquier proporción para así tener una solución sólida con una sola estructura cristalina.

Considerando 1 mol de esta solución, es decir:

$$X_A + X_B = 1$$

Donde X_A y X_B son las fracciones molares de A y B respectivamente.

De acuerdo con lo anterior, la energía libre de la aleación se puede calcular cuando los átomos de A y B se mezclan, formando una solución sólida homogénea.

Cuando se juntan las fracciones molares de A y B antes de la mezcla, la energía libre del sistema se obtiene a partir de:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Donde:

- G_A y G_B son las energías libres molares de A y B puras.

A una determinada temperatura y presión, las energías libres antes y después de la mezcla pueden describirse a partir de las expresiones mostradas en la Figura 2

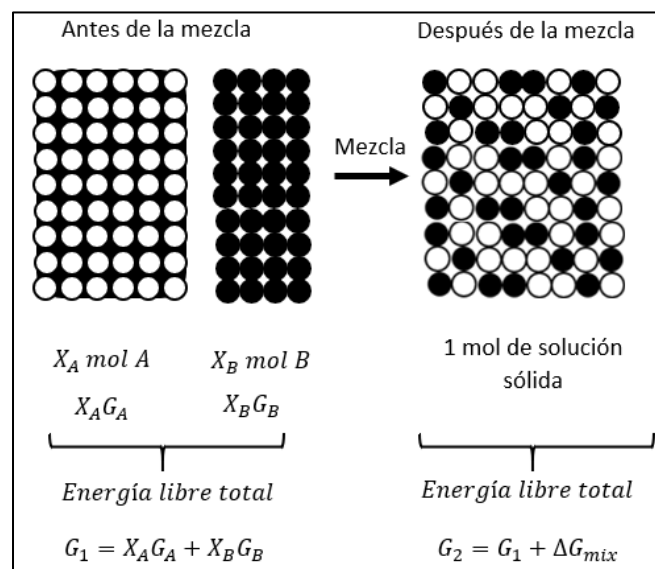


Figura 2. Energía libre de la mezcla

Si se representa la energía libre de la mezcla como función de X_A y X_B , entonces G_1 se encontrará sobre una recta entre G_A y G_B , para cualquier composición de la aleación [1], tal como se muestra en la Figura 3.

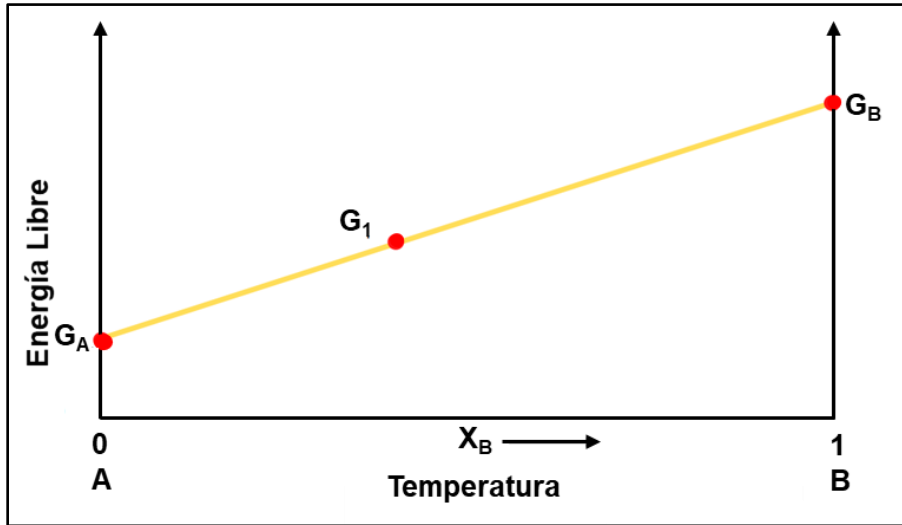


Figura 3. Variación de la energía libre antes de la mezcla con respecto a la composición de la aleación

La energía libre del sistema no permanece constante durante la mezcla, por lo que la energía libre G_2 , es decir después de la mezcla, se puede expresar de la siguiente manera:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix}$$

Donde ΔG_{mix} es el cambio de la energía libre de Gibbs necesario para que se tenga la mezcla y puede ser expresada a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Donde:

- ΔH_{mix} es el calor involucrado en la formación del nuevo sólido.
- ΔS_{mix} es la diferencia de entropía entre los estados mezclados y sin mezclarse [2].

3. Solución ideal

El tipo de mezcla más simple a tratar es cuando $\Delta H_{mix} = 0$, en cuyo caso se trata de una solución ideal y el cambio de energía libre al mezclar se debe solo al cambio en la entropía [1]:

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$$

En termodinámica estadística, la entropía se relaciona cuantitativamente con la aleatoriedad mediante la ecuación de Boltzmann, es decir, $S = k \ln(\omega)$ donde k es la constante de Boltzmann y ω es una medida de aleatoriedad.

En el caso de la entropía térmica, ω es el número total de formas en que se pueden establecer vibraciones en el sólido. En las soluciones, hay una aleatoriedad adicional por las diversas formas en las que se pueden organizar los átomos. Esto ocasiona una entropía extra S_{th} para la cual ω es el número de formas de ordenar los átomos de la solución.

Si no hay un cambio en el volumen o el calor de la mezcla, la única contribución a ΔS_{mix} es el cambio en la entropía configuracional.

Antes de que los átomos A y B se mezclen, y al estar separados existe una sola manera en la que los átomos se pueden organizar, por lo que:

$$S_1 = k \ln 1 = 0 \therefore \Delta S_{mix} = S_2$$

considerando que A y B se mezclan para formar una solución sólida sustitutiva y todas sus configuraciones son probablemente iguales, el número de formas distinguibles de organizar los átomos en los sitios es la siguiente:

$$\omega_{config} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Donde

- N_A y N_B son el número de átomos de los componentes respectivamente.

Considerando 1 mol de solución, N_a átomos es el número de Avogadro, por lo que N_A y N_B se pueden expresar de la siguiente manera:

$$N_A = X_A N_a ; N_B = X_B N_a$$

Considerando la aproximación de Stirling:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Y la relación con la constante universal de los gases $N_{ak} = R$. Se obtiene:

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Al ser menores a 1 X_A y X_B , entonces ΔS_{mix} es positivo.

Si hay un aumento en la entropía en de la mezcla, la energía libre de la mezcla se obtiene como [2]:

$$\Delta G_{mix} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

En la Figura 4 se muestra el efecto de la temperatura en la ΔG_{mix} para una solución ideal.

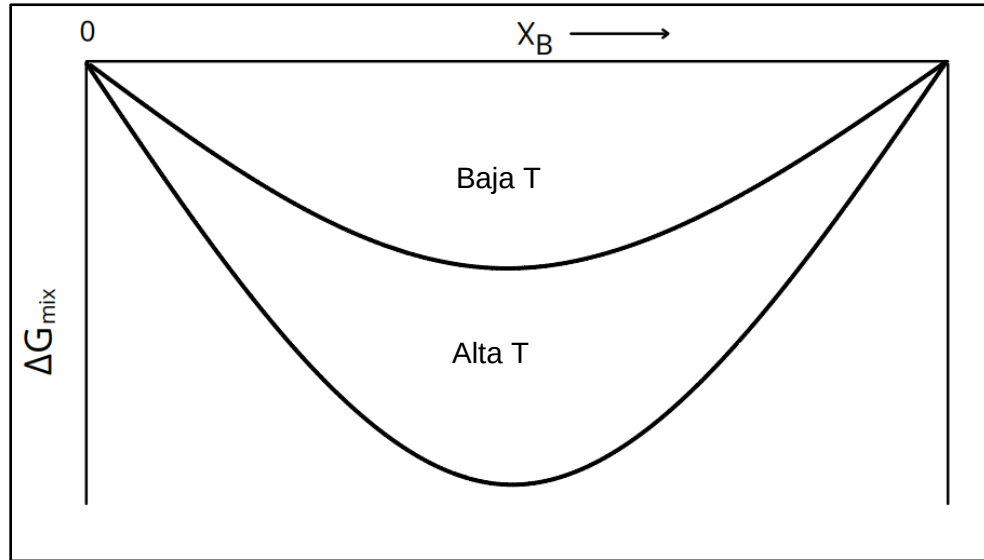


Figura 4. Efecto de la temperatura en la energía libre de la mezcla para una solución ideal.

Debido a que la energía libre de la solución G también depende de G_A y G_B , además de que $G = G_2$, a partir de las ecuaciones mostradas previamente, es posible obtener una relación entre las energías libres de los elementos antes de la mezcla y la energía libre de la solución ideal, esto se muestra gráficamente en la Figura 5 donde se puede observar que cuando la temperatura aumenta, G_A y G_B disminuyen debido a la entropía térmica de ambos se ocasiona una mayor curvatura.¹

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

¹ Es importante mencionar que, en la realidad, las curvas de energía libre deben terminar asintóticamente en los ejes verticales que representan a los componentes puros.

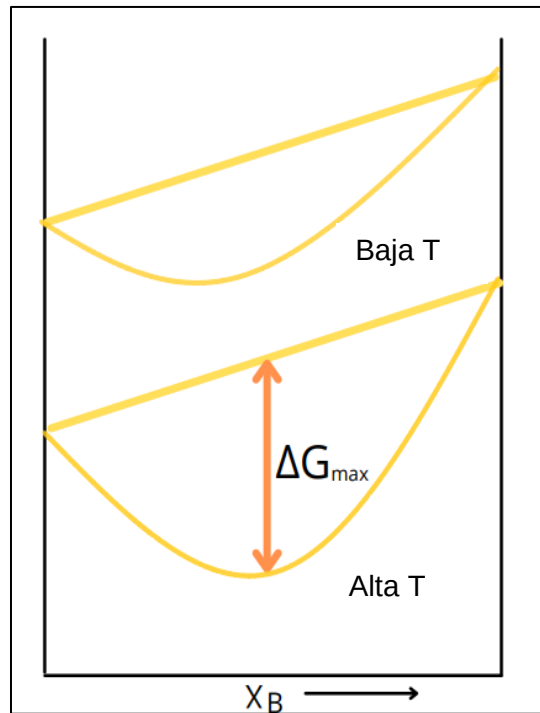


Figura 5. Comparación de energías libres antes y después de la mezcla para una solución ideal

4. Soluciones regulares

El modelo utilizado para una solución ideal se puede extender al considerar la entalpía de la mezcla ΔH_{mix} de mezcla si se utiliza un enfoque cuasi químico. En ese modelo se asume que el calor de mezcla (ΔH_{mix}) solo se debe a las energías de enlace entre átomos adyacentes. Esto solo es válido si los volúmenes de A y B puros son iguales y no cambian durante la mezcla, por lo cual las distancias interatómicas y las energías de enlace no dependen de la composición [3].

En la solución existen tres tipos de enlace interatómicos, mismos que se describen a continuación y se muestran en la Figura 6:

1. Enlaces A-A con una energía ε_{AA}
2. Enlace B-B con una energía ε_{BB}
3. Enlace A-B con una energía ε_{AB}

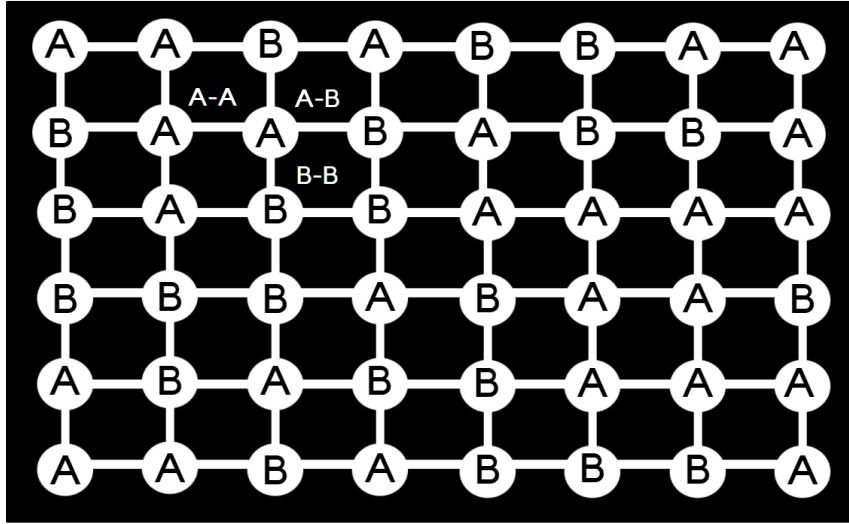


Figura 6. Representación de los diferentes tipos de enlace que se presentan en una mezcla.

Se considera una energía igual a cero cuando los átomos están separados infinitamente, además ε_{AA} , ε_{BB} y ε_{AB} son valores negativos y siguen siendo negativos cuando los enlaces son muy fuertes. Entonces la energía interna asociada a la totalidad de los enlaces, P_{AA} , P_{BB} y P_{AB} es la que se muestra a continuación [1,4]:

$$E = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB}$$

El cambio de energía de mezcla está dado por la siguiente ecuación, ya que antes de la mezcla solo se tenía enlaces A y B puros.

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\varepsilon$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

ε se define como la diferencia de energía entre los enlaces A-B y el promedio de las energías de enlace A-A y B-B.

A partir de lo anterior se tiene que:

1. Si ε es igual a cero entonces ΔH_{mix} es también igual a cero y la solución se vuelve ideal [1]. En este caso los átomos se encuentran de forma aleatoria y la entropía de la mezcla está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Además de que:

$$P_{AB} = N_a z X_A X_B \text{ enlaces mol}^{-1}$$

Donde

N_a =número de Avogadro

z =es el número de enlaces por átomo

Se tiene que:

2. Si ε es menor a cero entonces los átomos se encuentran rodeados por átomos de tipo opuesto y habrá un incremento en el número de enlaces P_{AB} , entonces habrá una tendencia a realizarse la mezcla.
3. Si ε es mayor a cero, entonces la energía de los enlaces AB es mayor que el medio de la suma de los enlaces AA y BB por lo cual no hay una tendencia a realizarse la mezcla.

Las soluciones que se rigen por la siguiente ecuación son conocidas como soluciones regulares:

$$\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B$$

Donde

$$\Omega = N_a z \varepsilon$$

Además, la variación de la energía del calor que se comporta como una parábola cuando $\Omega > 0$, lo cual se muestra en la Figura 7.

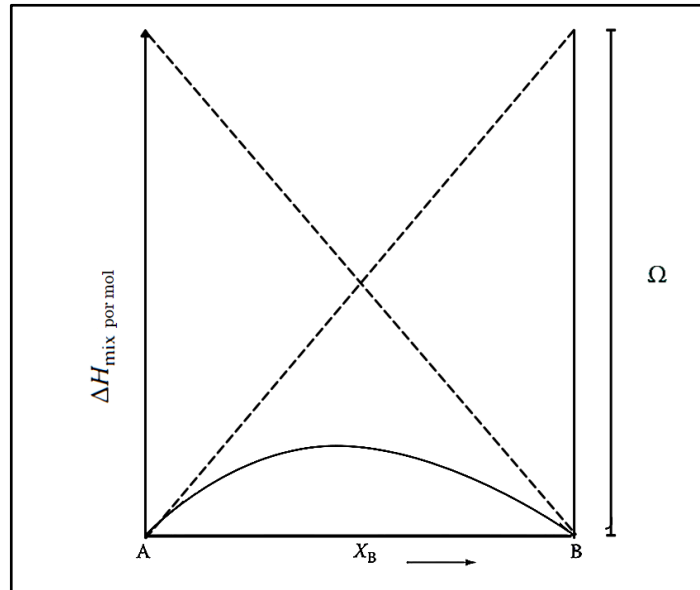


Figura 7. Variación de ΔH de la mezcla en una solución regular.

El cambio de energía libre en una solución regular se puede describir a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

El efecto de valores positivos y negativos de Ω en combinación con variaciones en temperatura se muestra en las Figuras 8,9,10 y 11

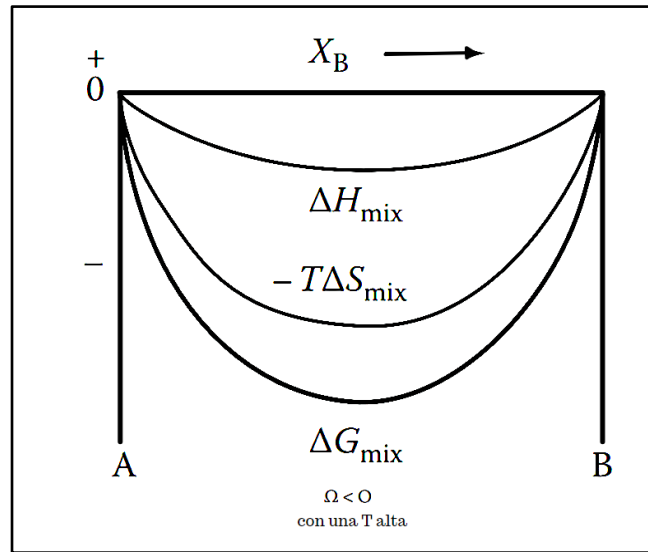


Figura 8. Variación de ΔG_{mix} en una solución regular cuando hay una T alta y $\Omega < 0$, hay una gran tendencia a que se realice la mezcla debido a que ΔG de la mezcla es muy baja.

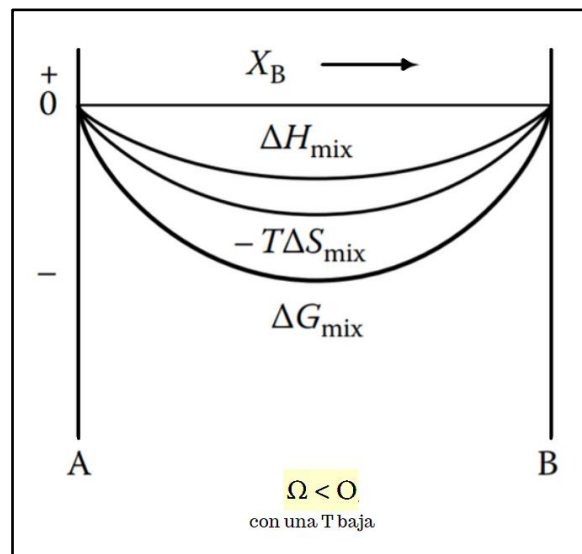


Figura 9. Variación de ΔG_{mix} en una solución regular cuando hay una T baja y $\Omega < 0$, disminuye la facilidad con la cual se lleva a cabo la mezcla con respecto a un proceso a altas temperaturas.

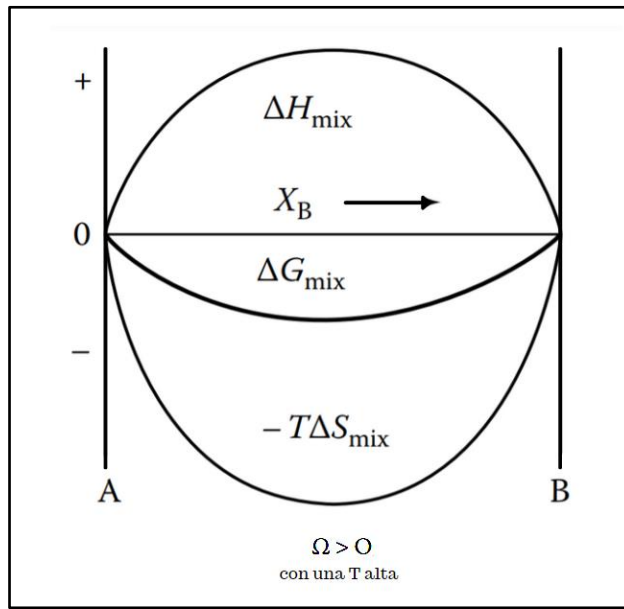


Figura 10. Variación de ΔG_{mix} en una solución regular cuando hay una T alta y $\Omega > 0$, debido a la alta temperatura es posible tener mezcla para todo el rango de composiciones.

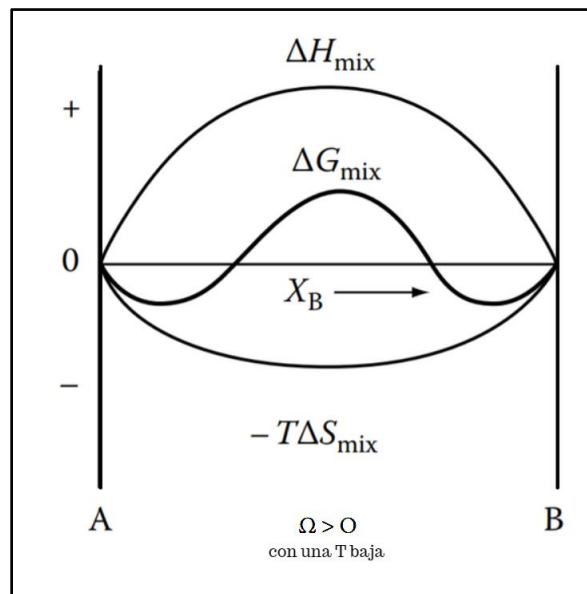


Figura 11. Variación de ΔG_{mix} en una solución regular cuando hay una T alta y $\Omega > 0$, la mezcla se presenta sólo a bajos contenidos de soluto.

Referencias.

- [1] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys (revised reprint), CRC press, 2009.
- [2] D.R. Gaskell, D.E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials, CRC press, 2017.
- [3] R.W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy - vol 1, Phys. Metall. (1996).
- [4] D.G. Pettifor, R.W. Cahn, P.H. Haasen, Physical metallurgy, Ed. RW Cahn P. Haasen, Elsevier, Amsterdam. (1983) 73.